

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-206494

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)8月25日

C 25 D 3/58

6686-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 シアン化合物を含まない光沢銅-亜鉛-錫合金電気めつき浴

⑰ 特 願 昭62-38594

⑱ 出 願 昭62(1987)2月20日

⑲ 発 明 者	藤 原	裕	大阪府大阪市西区北堀江3丁目10番22号7-B
⑲ 発 明 者	榎 本	英 彦	大阪府大阪市住吉区苅田7丁目4番23-302号
⑲ 発 明 者	清 水	芳 次	大阪府東大阪市出雲井本町3-17
⑲ 発 明 者	森	雅	兵庫県宝塚市亀井町9-71
⑰ 出 願 人	藤 原	裕	大阪府大阪市西区北堀江3丁目10番22号7-B
⑰ 出 願 人	榎 本	英 彦	大阪府大阪市住吉区苅田7丁目4番23-302号
⑰ 出 願 人	株式会社	シミズ	大阪府大阪市東成区東小橋1丁目9番18号
⑲ 代 理 人	弁理士	三枝 英二	外2名

## 明 細 書

発 明 の 名 称 シアン化合物を含まない光沢銅-亜鉛-錫合金電気めつき浴

## 特 許 請 求 の 範 囲

① a) 銅塩、亜鉛塩及び錫塩、b) ピロリン酸のアルカリ金属塩及びポリリン酸のアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種、c) オキシカルボン酸及びその塩から選ばれた少なくとも1種並びにd) アミノ酸及びその塩から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする、シアン化合物を含まない光沢銅-亜鉛-錫合金電気めつき浴。

## 発 明 の 詳 細 な 説 明

## 産業上の利用分野

本発明は、シアン化合物を含まない光沢銅-亜鉛-錫合金電気めつき浴(以下「電気めつき浴」を単に「めつき浴」という)に関する。

## 従来の技術とその問題点

銅-亜鉛-錫合金めつきは、代用金めつきとも呼ばれており、金属製品、プラスチック製品、セラミックス製品等に黄金色の金属光沢及び色調を付与するための装飾めつきとして広く使用されている。銅-亜鉛合金めつきも同様の目的に使用されるが、黄緑がかった所謂真鍮色のめつきになる場合が多い。そこで、24Kの金めつきに近い色調が要望される場合には、銅-亜鉛合金めつき浴に錫を添加した銅-亜鉛-錫合金めつき浴が用いられている。しかし、現在、工業的に広く用いられている銅-亜鉛-錫合金めつき浴は、全て、シアン化合物を多量に含んだ銅-亜鉛合金めつき浴に錫酸ナトリウム、錫酸カリウム等を添加したものであり、その毒性が大きな問題となっている。シアン化合物を含まない銅-亜鉛合金めつき浴或いは銅-亜鉛-錫めつき浴に関しては数多くの報告が成されているが、何れも実用に至っていない。例えば、ピロリン酸カリウムを錯化剤とする鍍

金浴についてのティ・エル・ラマチャーの研究（エレクトロプレイティング・アンド・メタル・フィニッシング，12，326（1959））は著名であるが、このピロリン酸カリウム浴には、得られる銅-亜鉛合金めっきの金色の光沢範囲が狭い、陽極が不動態化し易い等の欠点がある。越浦らは、ピロリン酸カリウム浴にアルカノールポリアミンとエビハロヒドリンとの重合物を添加することによって上記の欠点を解消し、更に錫酸塩を添加することによってシアン化合物を含まない銅-亜鉛-錫合金めっき浴を開発した（特開昭59-215492号）。しかしながら、この方法は、析出する合金の金属比が $Cu:Zn=7\sim 8:3\sim 2$ であるのに対し、めっき浴中の金属濃度比は $Cu:Zn=約1:9$ であるので、安定した連続作業を行なうための陽極の選定が困難になるという欠点を有している。

#### 問題点を解決するための手段

本発明では、銅塩、亜鉛塩及び錫塩とともに、錯化剤としてのピロリン酸又はポリリン酸のアルカリ金属塩及びオキシカルボン酸又はその塩、並びにアミノ酸又はその塩の3種の化合物を併用する場合にのみ、本発明の所期の効果を達成できる。銅塩、亜鉛塩、錫塩及びピロリン酸のアルカリ金属塩又はポリリン酸のアルカリ金属塩のみからなる浴を使用すると、得られるめっき皮膜は、低電流密度では銅が優先的に析出して赤銅色になり、高電流密度ではヤケが生じる。その間の電流密度、即ち浴の組成によって決まる最適電流密度± $0.1A/dm^2$ 程度の非常に狭い範囲では、黄金色のめっき皮膜が得られるが、ガス跡が激しく、その光沢は不十分である。銅塩、亜鉛塩、錫塩及びオキシカルボン酸又はその塩からなる浴では、めっき皮膜が暗緑色となり、黄金色のめっき皮膜は得られない。銅塩、亜鉛塩、錫塩及び上記2種の化合物を含むめっき浴では、低電流密度での銅

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、銅塩、亜鉛塩及び錫塩とともに、錯化剤としてのピロリン酸のアルカリ金属塩又はポリリン酸のアルカリ金属塩及びオキシカルボン酸又はその塩、並びにアミノ酸又はその塩を含有し、シアン化合物を含まない無毒性の浴を使用することによって、極めて優れた光沢を有し、裝飾価値の高い黄金色の銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を幅広い電流密度範囲で得られることを見出しを、本発明を完成した。

即ち本発明は、a)銅塩、亜鉛塩及び錫塩、b)ピロリン酸のアルカリ金属塩及びポリリン酸のアルカリ金属塩から選ばれた少くとも1種、c)オキシカルボン酸及びその塩から選ばれた少くとも1種並びにd)アミノ酸及びその塩から選ばれた少くとも1種を含有することの特徴とする、シアン化合物を含まない光沢銅-亜鉛-錫合金電気めっき浴に係る。

の優先的な析出がなくなり、かなり広い電流密度範囲で、光沢のある銅-亜鉛-錫合金めっきを得ることができる。しかしながら、その色調は、電流密度の上昇に従って、黄緑→黄金色と変化し、色ムラを生じるため、裝飾めっきとしての実用化には不十分である。それに対し、銅塩、亜鉛塩及び錫塩とともに、前記2種の錯化剤としての化合物並びにアミノ酸又はその塩を添加すると、非常に広い電流密度で、完全に均質な24K金色の色調を有する光沢銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を得ることができる。本発明では、浴組成を適宜変更することによって、 $0.05\sim 5A/dm^2$ 程度の著るしく広い電流密度範囲において、均質な色調の24K黄金色の銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を得ることができる。

銅塩としては、公知のものが何れも使用でき、例えば、ピロリン酸銅、硫酸銅、塩化第2銅、スルファミン酸銅、シュウ酸銅、酢酸第2銅、塩基

性炭酸銅、臭化第2銅、ギ酸銅、水酸化銅、酸化第2銅、リン酸銅、ケイフッ化銅、ステアリン酸銅、クエン酸第2銅等を挙げることができる。

亜鉛塩としては、公知のものが何れも使用でき、例えば、ピロリン酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、スルファミン酸亜鉛、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、臭化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、リン酸亜鉛、ケイフッ化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、乳酸亜鉛等を挙げることができる。

錫塩としては、公知のものが何れも使用でき、例えば、錫酸ナトリウム、錫酸カリウム等を挙げることができる。本発明では、銅塩、亜鉛塩及び錫塩は、夫々2種以上を併用してもかまわない。

ピロリン酸のアルカリ金属塩及びポリリン酸のアルカリ金属塩としては、公知のものが何れも使用でき、例えば、そのナトリウム塩、カリウム塩等を挙げることができる。

オキシカルボン酸としては、公知のものが何れ

も使用でき、例えば、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸等を挙げることができる。またその塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等を挙げることができる。更に、酒石酸塩としては、前記塩以外にも、吐酒石（酒石酸アンチモニルカリウム）、ロッシェル塩（酒石酸ナトリウムカリウム）等をも使用できる。

またアミノ酸としては、公知のものが何れも使用でき、例えば、グリシン、アラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、トレオニン、セリン、プロリン、トリプトファン、ヒスチジン等の $\alpha$ -アミノ酸もしくはその塩酸塩、ナトリウム塩等を挙げることができる。本発明では、上記ピロリン酸のアルカリ金属塩及びポリリン酸のアルカリ金属塩、オキシカルボン酸及びその塩、並びにアミノ酸及びその塩についても、夫々2種以上併用してもかまわない。

本発明浴における上記各成分の配合量は特に制限されず、適宜選択すればよいが、工業的な取り扱いの容易さを考慮すると、銅塩を銅分換算で2～40g/l程度、亜鉛塩を亜鉛分換算で0.5～30g/l程度、錫塩を錫分換算で0.1～5g/l程度、ピロリン酸のアルカリ金属塩及び／又はポリリン酸のアルカリ金属塩を150～400g/l程度、オキシカルボン酸及び／又はその塩を50～400g/l程度及びアミノ酸及び／又はその塩を0.5～50g/l程度配合すればよい。めっき浴中のCuとZnとの濃度比（Cu：Zn）は特に制限されず適宜選択できるが、通常9～1：1程度とすればよく、これによって黄金色のめっき皮膜を得ることができる。但し、安定した連続作業を行うことを考慮に入れると、銅塩を銅分換算で5～15g/l程度、亜鉛塩を亜鉛分換算で1～10g/l程度添加し、濃度比を5～1.5：1程度とすることが好ましい。

銅塩は、亜鉛塩の濃度以下という少量の添加でめっき皮膜の色調を均一にし、且つ24K黄金色に近づける働きを有している。また、銅塩、亜鉛塩としてピロリン酸塩を使用する場合には、このピロリン酸塩をも含めた全ピロリン酸塩濃度が上記範囲に入るようにしてもよい。

本発明浴を使用して、光沢銅-亜鉛-錫合金めっきを施すに当っては、通常の電気めっき方法が何れも採用でき、例えば被めっき体を、浴温10～50℃程度、浴のpH10.0～14.0程度、陰極電流密度0.1～5A/dm<sup>2</sup>程度のめっき条件で、無攪拌下或いは機械攪拌下又は空気攪拌下に電気めっきすればよい。この際陽極としては、通常の銅-亜鉛-錫合金の電気めっきに用いられるものが何れも使用できる。被めっき体には、電気めっきを行う前に常法に従ってパフ研摩、脱脂、希酸浸漬等の前処理を施してもよく、或いは光沢ニッケルめっき等の下地めっきを施してもよい。

まためっき後には、水洗、湯洗、乾燥等の通常行なわれている操作を行ってもよく、更に必要に応じて、重クロム酸希薄溶液への浸漬、クリアー塗装等を行ってもよい。

本発明では、被めっき体としては特に制限されず、通常銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を施されるものが何れも使用でき、例えば、金属製品、プラスチック製品、セラミックス製品等を挙げることができ、これらには、本発明浴によってめっきを施す前に、常法に従って、下地めっきを施すのが好ましい。

#### 発明の効果

本発明浴によれば、極めて優れた光沢を有し、裝飾価値の高い黄金色の銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を幅広い電流密度範囲で得ることができる。また、本発明浴は、シアン化合物を含有しないので、有毒ガス等が発生せず、しかも沈殿物の生成等もなく無害の安定したものとなっている。陽極

に銅-亜鉛合金を用いた場合には、溶解は均一であり、錫塩の補給のみでめっき浴組成は安定に保たれる。更にめっき浴中のCu:Zn濃度比がほぼめっき皮膜の組成に近い2~1.5:1程度の範囲においても黄金色のめっき皮膜が得られるので、カーボン、白金めっきチタン等の不溶性陽極を使用した場合にも、銅塩、亜鉛塩及び錫塩の一定組成の混合物の補給のみで安定した連続作業が可能である。

#### 実施例

以下実施例及び比較例を掲げて、本発明の特徴をより一層明らかにする。

実施例1~5及び比較例1~3

第1表(実施例1~5)及び第2表(比較例1~3)に記載のめっき浴組成(各成分の添加量は全てg/l)並びにめっき条件で電気めっきを行い、得られためっき皮膜の外観・色調を観察した。結果を第3表に示す。尚、第1表及び第2表中、

銅塩、亜鉛塩及び錫塩の項で、( )内に示した数値は、夫々の金属分換算値(g/l)である。

第 1 表

	1	2	3	4	5
ビロリン酸銅	12(5.1)	12(5.1)	30(7.7)	30(7.7)	40(10)
ビロリン酸亜鉛	2.5(1)	5(2.1)	10(2.3)	15(3.5)	20(4.6)
ビロリン酸カリウム	10(4)	20(8)	20(8)	5(2)	5(2)
ボリン酸ナトリウム	180	180	250	300	200
クエン酸ナトリウム	100	100	150	30	100
酒石酸ナトリウム	100	100	150	100	150
グルコン酸ナトリウム	2	2	5	5	2
グルタミク酸ナトリウム	2	2	5	5	2
ヒスチジン塩酸塩	2	2	5	5	2
pH	10.8	11.3	11.8	12.0	13.0
浴温(℃)	35	30	25	20	15
陰極電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	0.3~5	0.3~5	0.3~5	0.3~5	0.3~5
陽極	カーボン	カーボン	光沢銅を施した真鍮板	光沢銅を施した真鍮板	白金銀チタン
めっき条件	カーボン	カーボン	光沢銅を施した真鍮板	光沢銅を施した真鍮板	白金銀チタン

第 2 表

	1	2	3
ピロリン酸銅	12 (5.1)	20 (8.6)	—
硫酸銅	—	—	40 (10)
ピロリン酸亜鉛	5 (2.1)	5.5 (2.4)	—
硫酸亜鉛	—	—	20 (4.6)
錫酸カリウム	2 (0.8)	2 (0.8)	5 (2)
ピロリン酸カリウム	180	—	200
ポリリン酸ナトリウム	100	—	100
クエン酸ナトリウム	—	50	30
酒石酸ナトリウムカリウム	—	150	150
グルコヘプトン酸ナトリウム	—	—	20
グリシン	2	—	—
グルタミン酸ナトリウム	—	5	—
鍍金条件	pH	10.0	13.0
	浴温度 (°C)	30	30
	陰極電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	0.3~5	0.3~5
	陰極	鉄板	光沢ニッケル鍍金をした黄銅板
	陽極	カーボン	6:4黄銅

第 3 表

	めっき皮膜の外観・色調
実施例 1	光沢のある黄金色
2	光沢のある黄金色
3	光沢のある黄金色
4	光沢のある黄金色
5	光沢のある黄金色
比較例 1	赤銅色、部分的にヤケ
2	無光沢の黄金色と褐色の色ムラ
3	黄緑色と黄金色の色ムラ

第3表から、本発明光沢銅-亜鉛-錫合金めっき浴においては、1)ピロリン酸のアルカリ金属塩及び/又はポリリン酸のアルカリ金属塩、2)オキシカルボン酸及び/又はその塩、並びに3)アミノ酸及び/又はその塩の3者の相乗作用によって、裝飾価値が高く、極めて優れた光沢のある黄金色

の銅-亜鉛-錫合金めっき皮膜を、幅広い電流密度範囲で得られることが判る。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

